云　南　植　物　研　究　1998, 20 (3): 379 ~ 382
Acta Botanica Yunnanica

大苞赤瓟的三萜皂甙及葫芦素

李忠荣　邱明华*　徐学平**　田　军
聂瑞麟　段志红**　雷泽模**
(中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)

Triterpenoid Saponins and a Cucurbitacin from *Thladiantha cordifolia*

LI Zhong - Rong　QIU Ming - Hua*　XU Xue - Ping**　TIAN Jun
NIE Rui - Lin　DUAN Zhi - Hong**　LEI Ze - Mo**
(*Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences*, Kunming 650204)

Key words　*Thladiantha cordifolia*, Triterpenoid saponins, Thladiosides H1 - H3, Dihydroisocucurbitacin B - 25 - acetate

关键词　大苞赤瓟,三萜皂甙,赤瓟甙 H1 - H3,二氢异葫芦素 B - 25 - 乙酸酯

分类号　Q 946

大苞赤瓟 (*Thladiantha cordifolia* Cogn.) 为葫芦科赤瓟属植物, 民间用于治疗肠胃炎, 上呼吸道感染等多种常见疾病, 为了寻找该属植物的有效成分, 开发利用该属药用植物资源, 我们进行了大苞赤瓟的化学成分研究。

从云南峨山县采集的大苞赤瓟块根中分离到化合物 1 ~ 4。化合物 1 ~ 3 是丝石竹甙的配糖体, 其中化合物 1 是已报道的从粗茎锣锅底 (*T. hookeri* var. *pentadactyla*) 得到的赤瓟甙 H1 (thladioside H1) (1); 化合物 2 和 3 则是赤瓟甙 H1 的次级甙, 据文献 (Nie *et al*, 1988) 中报道; 但系首次从植物中得到而分别命名为赤瓟甙 H2 (2) 和 H3 (3)。其结构分别为: β - D - 吡喃半乳糖基 (1→2) - β - D - 吡喃葡萄糖醛酸基 - 3 - O - 丝石竹甙 (3 - O - β - D - galactopyranosyl (1→2) - β - D - glucuronopyranosyl gypsoside) (2); β - D - 吡喃木糖基 (1→3) - β - D - 吡喃木糖基 (1→4) - α - L - 吡喃鼠李糖基 (1→2) - β - D - 吡喃木糖基 - 28 - O - 丝石竹酯甙 (β - D - xylopyranosyl (1→3) - β - D - xyloyranosyl (1→4) - α - L - rhamnopyranosyl (1→2) - β - D - xylopyranosyl ester of gypsogenin) (3), 化合物 4 定为二氢异葫芦素 B - 25 - 乙酸酯 (Dihydroisocucurbitacin B - 25 - acetate) (4)。文献 (Nie *et al*, 1988) 中化合物 H1 还原后碱水解, 因而未报道化合物 2 的化学结构, 故化合物 2 系新化合物。

实验部分

熔点用微量熔点仪测定, 温度计未校正。IR 用 Perkin - Elemer 557 型分光光度计测定, 溴化钾压片。NMR 用 Bruker AM - 400 型核磁共振仪测定, TMS 为内标, 溶剂用 C_5D_5N。MS 用 VG Autospec 质谱仪测定,

* 通讯联系人　　** 昆明金殿制药厂

1997 - 06 - 27 收稿, 1997 - 07 - 30 接受发表

	R_1	R_2
1	$\overset{\beta}{-}$GlcUA $\overset{\beta}{\underset{2}{-}}$Gla	$\overset{\beta}{-}$Xyl $\overset{\alpha}{\underset{2}{-}}$Rha $\overset{\beta}{\underset{4}{-}}$Xyl $\overset{\beta}{\underset{3}{-}}$Xyl
2	$\overset{\beta}{-}$GlcUA $\overset{\beta}{\underset{2}{-}}$Gal	H
3	H	$\overset{\beta}{-}$Xyl $\overset{\alpha}{\underset{2}{-}}$Rha $\overset{\beta}{\underset{4}{-}}$Xyl $\overset{\beta}{\underset{3}{-}}$Xyl
5	H	H

4

植物样品采于云南峨山，由昆明植物所李德铢研究员鉴定，标本存昆明植物所标本馆。

大苞赤瓟的干燥块根 2.86 kg 用乙醇抽提 3 次，提取物回收乙醇并混悬于水中通过 D－101 大孔树脂，先用大量蒸馏水冲洗，后用 95% 乙醇洗脱得 464 g。加 2 000 mL 甲醇回流 1 h，放置冷却，过滤，浓缩得甲醇溶解物 305 g。取甲醇溶解物 200 g 进行硅胶柱层析，用 $CHCl_3$－MeOH－H_2O（50:10:1－10:10:1）进行梯度洗脱，从 $CHCl_3$－MeOH－H_2O（50:10:1）洗脱部分分离得到二氢异葫芦素 B－25－乙酸酯（4）200 mg。$CHCl_3$－MeOH－H_2O（30:10:1）洗脱部分反复进行硅胶柱层析得赤瓟甙 H3（3）20 mg。$CHCl_3$－MeOH－H_2O（20:10:1）洗脱部分反复进行 Rp－8 反相柱层析，用 $CHCl_3$－MeOH（7:3）部分洗脱得赤瓟甙 H2（2）200 mg。$CHCl_3$－MeOH－H_2O（15:10:1－10:1041）洗脱部分反复进行 Rp－8 反相柱层析，用 $CHCl_3$－MeOH（6:4）洗脱得赤瓟甙 H1（1）900 mg。

赤瓟甙 H1（1）（900 mg，0.047%），白色粉末，mp 220℃（分解）元素分析：$C_{63}H_{98}O_{31}\cdot 2H_2O$，实验值%：C 54.50，H 7.41；理论值%：C54.32；H 7.22。IR$\nu_{mxa}^{KBr}cm^{-1}$：3400（OH），1740，1720（酯基），1680（－COOH）。^1H NMR δ (ppm)：0.74，0.81，0.89，0.99，1.19，1.34（3H，s，6×CH_3），1.78（3H，d，J＝6.00Hz，Rha H－6），4.90（1H，d，J＝7.2Hz，GalaH－1），5.10（1H，d，J＝7.32Hz，Xylh－1），5.12（1H，d，J＝7.22Hz，XylH－1），5.24（1H，d，J＝7.64Hz，GlcUAH－1），5.40（1H，brs，H－12），6.15（1H，d，J＝6.00HZ，XylH－1），6.34（1H，s，RhaH－1），9.66（1H，s，CHO－4）。^{13}C NMR 表明化合物 1 是丝石竹甙元 C－3 位，C－28 位都连有糖基的六糖甙，碱水解结果表明 C－3 位连接的糖基为 D－葡萄糖醛酸和 D－半乳糖，C－28 连接的糖基为 D－木糖和 L－鼠李糖；其糖的组成和连接顺序，^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献（Nie *et al*．, 1988）报道的一致，故为赤瓟甙 H1。

酸水解：称取 100 mg 甙 H1 溶于 20 mL 甲醇，加 10% 盐酸水溶液 10 mL 在沸水浴上回流 30 min，放冷抽出甲醇，用氨水中和至 pH 7，用氯仿萃取 3 次，每次 20 mL，合并滤液浓缩得 70 mg，mp 230～235℃。IR，^1H NMR，^{13}C NMR，TLC 与标准品对照为丝石竹甙元。其水液部分浓缩约 2 mL，经 PC 检查显示有 D－葡萄糖醛酸，D－半乳糖，D－木糖和 L－鼠李糖的存在。

碱水解：称取 100 mg 甙 H1 溶于 20 mL 甲醇，加 10% KOH 水溶液 10 mL 在沸水浴上回流 30 min，减压浓缩约 5 mL，经 PC 检查有 D－木糖和 L－鼠李糖的存在。将浓缩液蒸干进行硅胶柱层析，用氯仿:甲醇:水（20:10:1）洗脱得 30 mg，mp 225～227℃，经 IR，^{13}C NMR，^1H NMR 测定，TLC 与（2）对照为同一化合物。

赤瓟甙 H2（2）（200 mg，0.011%），白色粉末，mp 225～227℃，元素分析：$C_{42}H_{66}O_{15}$，实验值%：C

62.8，H 8.02；理论值%：C 62.25，H 8.14。FAB－MS：m/z 807 [M－H]$^-$，645 [M－162－H]$^-$。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3400（OH），1720（C=O）。^{1}H NMR δ (ppm)：0.74（3H，s，CH_3），0.90（3H，s，CH_3），0.94（3H，s，CH_3），0.98（3H，s，CH_3），1.23（3H，s，CH_3），1.39（3H，s，CH_3），4.93（1H，d，J=7.36 Hz，GalH－1），5.23（1H，d，J－7.2Hz，GlcUA H－1），5.42（1H，brs，H－12），9.94（1H，s，CHO－4）。^{13}C NMR 见表 1。

表 1　化合物 1，2，3 的^{13}C NMR 数据（C_5D_5N，ppm）

Table 1　^{13}C NMR data of compounds 1～3

Aglycone	2	3	1	sugar	2	3	1
1	38.02	38.64	38.15	3－O－GlcUA 1	103.36		103.58
2	24.96	27.12	25.15	2	83.56		83.66
3	82.55	71.67	82.11	3	77.50		77.52
4	55.09	56.35	55.07	4	72.94		72.97
5	48.33	48.00	48.67	5	77.22		77.01
6	20.16	21.26	20.67	6	172.50		172.42
7	35.54	32.75	32.58	－Gal 1	106.44		106.18
8	40.03	40.27	40.03	2	74.57		74.40
9	47.89	48.00	47.89	3	74.96		74.97
10	36.30	36.21	36.33	4	70.20		70.17
11	23.75	23.69	23.72	5	77.74		77.77
12	122.29	122.61	122.59	6	62.23		62.12
13	144.94	144.18	144.18	28－O－Xyl 1		95.27	95.29
14	42.22	42.41	42.39	2		78.14	78.16
15	28.30	28.55	28.51	3		75.93	76.01
16	23.75	23.32	23.36	4		70.79	70.81
17	46.48	46.39	47.31	5		66.98	67.00
18	42.03	42.00	42.39	－Rha 1		101.33	101.34
19	46.68	47.30	46.37	2		72.62	72.64
20	31.02	30.81	30.84	3		71.67	71.69
21	34.26	34.11	34.14	4		84.97	84.99
22	33.23	32.54	32.58	5		68.28	68.32
23	207.19	207.85	210.13	6		18.58	18.65
24	10.96	9.73	11.11	－Xyl 1		105.83	105.63
25	15.66	15.83	15.78	2		75.15	75.16
26	17.37	17.45	17.46	3		87.09	87.14
27	26.23	25.94	25.95	4		68.93	68.95
28	180.25	176.50	176.55	5		67.16	67.16
29	33.34	33.11	33.18	－Xyl 1		106.9	106.67
30	23.83	23.81	23.72	2		75.15	75.16
				3		77.55	77.52
				4		70.92	70.91
				5		67.40	67.37

酸水解：称取 50 mg 甙 H2 酸水解得 20 mg 结晶，mp 230～235℃，经 TLC 与标准品对照，检测出丝石竹甙元（5）；水液部分浓缩经 PC 检查显示有 D－葡萄糖醛酸和 D－半乳糖的存在。

赤瓟甙 H3（3）（20 mg，0.0011%），白色结晶，mp 210～215℃，元素分析：$C_{51}H_{80}O_{20}$，实验值%：以 60.85，H 8.20；理论值%：C 60.47，H 7.91。FAB－MS：m/z 1011 [M－H]$^-$，879 [M－132－H]$^-$，469 [M－143－3×132]$^-$。IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3400（OH），1720（ester）。^{1}H NMR δ (ppm)：0.86（3H，s，CH_3），0.89

(3H, s, CH_3), 0.92 (3H, s, CH_3), 1.05 (3H, s, CH_3), 1.24 (3H, s, CH_3), 1.38 (3H, s, CH_3), 1.85 (3H, d, J = 6.00Hz, Rha H-6), 5.07 (1H, d, J = 7.24Hz, XylH-1). 5.24 (1H, d, J = 7.63HZ, XylH-1), 5.46 (1H, brs, H-12), 6.17 (1H, d, J = 6.83HZ, XylH-1), 6.40 (1H, s, RhaH-1), 9.66 (1H, s, CHO-4)。^{13}C NMR 见表1。

薄层酸水解：把点上样品的TLC薄层板在浓盐酸蒸汽中水解1 h，用正丁醇:醋酸:水（65:35:10）上层反复展开，苯胺-邻苯二钾盐显色，检出D-木糖和L-鼠李糖的存在。水解后的薄层板用氯仿:甲醇（9:1）展开，10%硫酸水溶液显色，并与标准品对照，检出丝石竹甙元（5）。

二氢异葫芦素B-25-乙酸酯（4）（200 mg，0.011%），无色针晶，mp 235～237℃，元素分析：$C_{32}H_{48}O_8$；实验值%：C 68.17，H 8.85；理论值%：C 68.50，H 8.57。FAB-MS（m/z）（%）：449 $[M-H]^-$（4），459（4），305（100，base peak），200（38），148（40）。$IR\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：3530，3490（OH），1720，1690（C=O），1620（C=C）。^{1}H NMR δ (ppm)：1.02，1.15，1.21，1.44，1.46，1.48，1.49，1.54（8x3H，s，8xCH_3），1.92 (3H，s，CH_3)，4.14（1H，s，H-3），4.82（1H，m H-16），5.87（1H，t，H-6）。^{13}C NMR δ (ppm)：214.7，212.4，210.8，170.0，139.3，121.5，81.5，80.8，80.0，70.2，58.6，49.1，48.7，46.7，46.2，43.1，39.6，36.5，35.3，31.9，26.0，25.9，25.4，24.5，24.1，22.1，21.7，20.2，19.9，18.8。（Velde *et al*.，1983）

参 考 文 献

Nie Ruilin, Tanaka T, Miyakoshi M *et al*, 1989. A triterpenoid saponin from *Thladiantha hookeri* var. *pentadactyla*. *Phytochemistry*, **28** (6): 1711～1715

Velde V V, Lavie D, 1983. ^{13}C NMR Spectroscopy of Cucurbitacins. *Tetrahedron*, **39**: 317～321

* * * * * * * * * * *